

# CURRENT COLLECTOR FOR CONDUCTING CURRENT BETWEEN STACK-SHAPEDLY COMPOSED NEIGHBORING HIGH-TEMPERATURE FUEL BATTERY

**Publication number:** JP4220954 (A)

**Also published as:**

**Publication date:** 1992-08-11

EP0446680 (A1)

**Inventor(s):** RAINHARUTO FURIITO +

**Applicant(s):** ASEA BROWN BOVERI +

**Classification:**

- **international:** H01M8/02; H01M8/24; H01M8/12; H01M8/02; H01M8/24;  
H01M8/12; (IPC1-7): H01M8/02

- **European:** H01M8/02C; H01M8/24B2H; Y02E60/52B; Y02E60/52D

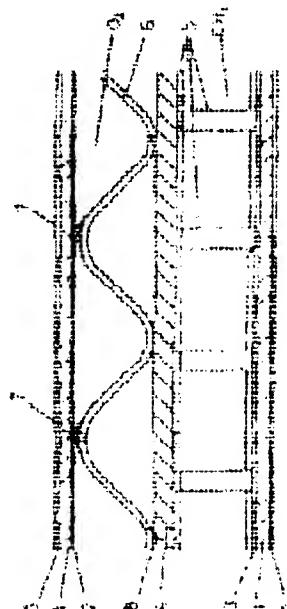
**Application number:** JP19910048061 19910313

**Priority number(s):** CH19900000858 19900315

## Abstract of JP 4220954 (A)

**PURPOSE:** To save a space without greatly depending on fuel to be used by forming a current collector with a number of elastic elements made of specified iron or nickel based alloy.

**CONSTITUTION:** A current collector 6 for a fuel cell, in which an oxygen electrode 2 for one fuel cell 1:2:3 is connected to a fuel electrode 3 for the next fuel cell via an air-tight partition plate 4, is formed with a number of elements made of iron or nickel based alloy containing at least 15wt.% Cr and at least 4wt.% Al to be changed into an elastic form at an operating temperature of 800-1000 deg.C. A middle-height carrot-shaped electric contact 7 is provided thereon, which is formed of platinum or palladium or these alloy into a porous drop with a thickness of 80 $\mu$ m and a width of 1.5mm or so. In this way, the current collector 6 can be mounted in a compact structure for saving space.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-220954

(43)公開日 平成4年(1992)8月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01M 8/02

識別記号 庁内整理番号

Z 9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁)

(21)出願番号 特願平3-48061

(22)出願日 平成3年(1991)3月13日

(31)優先権主張番号 00858/90-4

(32)優先日 1990年3月15日

(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 390032296

アセア ブラウン ボヴエリ アクチエン  
ゲゼルシヤフト

ASEA BROWN BOVERI A

KTI ENGESELLSCHAFT

スイス国 パーデン ハーゼルシユトラー  
セ 16

(72)発明者 ラインハルト フリート

スイス国 5415 ヌツスバウメン シュト  
ツクアツケルシユトラーセ 1

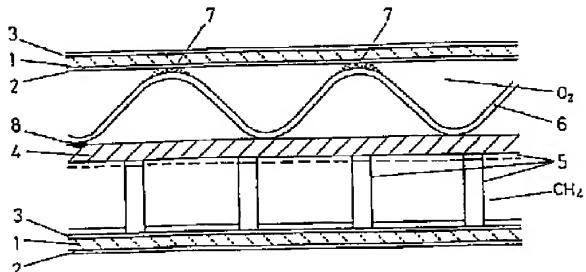
(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】スタック状に構成された隣接する高温燃料電池間で電流を導通させるための電流コレクタ

(57)【要約】

【目的】 使用される燃料に大きく依存することなく、  
スペースを節約する構成を得ること。

【構成】 スタック状に構成され、固体電解質(1)を  
有する燃料電池(1; 2; 3)であって、1つの燃料電池  
の酸素電極(2)は燃料( $\text{CH}_4$ )と酸素担持体( $\text{O}_2$ )との  
異なったガス状の媒体を分離する気密性のある仕  
切り板(4)を介して次の燃料電池の燃料電極(3)に  
電気的に接続されている上記の燃料電池用の電流コレク  
タが開示され、上記の電流コレクタ(6)は、多数のエ  
レメントによって構成され、上記のエレメントは、少  
なくとも15重量%のクロムおよび少なくとも4重量%の  
アルミニウムを含有する鉄ベースあるいはニッケル・ベ  
ースの合金によって形成され、800~1,000°Cの動  
作温度において完全に弾性を有し、またプラチナまたは  
パラジウムまたは上記の金属の合金によって形成された  
厚さが高々80  $\mu\text{m}$ 、幅が1.5mmの多孔質の滴の形をし  
た中高のキャロット状の接点(7)を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】隣接する平坦な平面状の高温燃料電池(1；2；3)間で電流を導通させる電流コレクタであって、これらの燃料電池はスタック状に構成され、不純物を添加して安定化された酸化ジルコニウムをベースにした固体電解質(1)を有し、1つの燃料電池の酸素電極(2)は各ケース内で次の燃料電池の燃料電極(3)に電気的に接続され、電極(2；3)との間に位置するギャップは、気密性を有し導電性のある仕切り板(4)によって燃料と酸素担持体との異なったガス状の媒体を保持する2つの空間に更に分割される上記の電流コレクタに於いて、上記の電流コレクタは、多数の弾性エレメントによって構成され、上記の弾性エレメントは、少なくとも15重量%のクロムおよび少なくとも4重量%のアルミニウムを含有する鉄ベースあるいはニッケル・ベースの合金によって形成され、800～1,000°Cの動作温度において完全に弾性を有し、電気接点(7)が設けられ、そして高温保護酸化物を形成し、且つ上記の電気接点(7)は若干上にふくらんだキャロット状の滴または点として存在し、上記の滴または点は、中間層を有し、または有さない弾性エレメントのベース材料に強固に付着し、最大厚さがせいぜい80μm、直径がせいぜい1.5mmのプラチナまたはパラジウムまたはプラチナ合金またはパラジウム合金によって形成されることを特徴とする電流コレクタ。

【請求項2】厚さが少なくとも1μmで高々25μmまたはニッケルによって形成される中間層が、上記の弾性エレメントのベース材料と上記の接点(7)との間に設けられることを特徴とする請求項1記載の電流コレクタ。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】化学エネルギーは、高温燃料電池によって電気エネルギーに変換される。他の種類の変換と比較してその効率が優れているため、電気化学的なエネルギーの変換は、これのために必要な装置と共に重要性を増している。本発明は、イオン導電体としてセラミックの固体電解質を使用する更に進歩した電気化学的高温電池に関し、その目的は、使用される燃料に大きく依存することなく、スペースを節約する構成を提供する電池を指向するものである。

【0002】狭義には、これは、隣接する平坦で平面状の高温燃料電池の間で電流を導通させる電流コレクタに於し、これらの燃料電池は、スタック状に構成され、不純物を添加して安定化された酸化ジルコニウムの固体電解質を有し、1つの燃料電池の酸素電極は各ケース内で次の燃料電池の燃料電極に電気的に接続され、電極間に位置するギャップは、気密性を有し導電性のある仕切り板によって燃料と酸素担持体との異なったガス状の媒体を保持する2つの空間に更に分割される。

## 【0003】

【従来の技術】セラミックの固体電解質を有する高温燃料電池は多くの刊行物により周知である。かかる電池の実際のエレメントは最も多様な形態と寸法を有することができる。オーム電圧の損失を小さく保持するため、全ての場所で電解質の層の厚さをできるだけ小さくする試みが行われている。更に、エレメントの形態と寸法は、必要な端子電圧に達し電流を比較的低く保持するため、多数の電池を電気的に直列に接続する可能性に対する要求によって決まる。

【0004】フィルタ・プレスの原理に類似して多数の板状の平坦な燃料電池を積み重ねた形に構成する場合、電流は、1つの電池の酸素電極から次の電池の燃料電極に対してプレートの面に直角に導通しなければならない。電極(電流コレクタ)に対して電気的な接続を行うエレメントと仕切り板(バイポーラ・プレート)は、この機能のための基本的な構成部品として必要である。

【0005】今日知られているアセンブリの構成部品と組み(set)は、使用されている材料、設計と組み立て、および長期間にわたる挙動に関する現在の要求を広範囲に満足することができない。燃料電池に使用されている周知の基本エレメントは、殆んどが比較的複雑な形状を有しており、これによってコンパクトな構造と空間を節約するような取り付けが困難になる。特に、個々の電池に対して最適な直列接続を行うために提案されている構成は接触性に欠陥がある。

【0006】したがって、電流を導通させる基本的な構成部品、特に電流コレクタおよびこれらのコレクタの表面、およびセラミック高温燃料電池に基づくこれらのコレクタの最適な相互構成の構造と生産を更に進歩させ、単純化し、合理化することに対する大きな必要性がある。下記の印刷物は、従来技術を表するものである。O.

Antonsen, W. BaukalおよびW. Fischer著「Hochtemperatur - Brennstoffbatterie mitkeramischem Elektrolyten」(セラミック電解質を有する高温燃料電池)、Brown Boveri Mitteilungen 1966年1月／2月、21-30頁

U.S.-A-4,692,274

U.S.-A-4,395,468

W. J. DollardおよびW. G. Parker著「Overview of the Westinghouse Electric Corporation solid oxide fuel cell Program」, Extended Abstracts, Fuel Cell Technology and Applications, 国際セミナー、ハーフ、オランダ、第26回-第29回、1987年10月  
F. J. Rohr, High Temperature Fuel Cells, Solid Electrolytes, 1978年、Academic Press, Inc., ページ431 ff.  
D. C. Fee他、Monolithic Fuel Cell Development, Argonne National Laboratory, 1986年度Fuel Cell Seminarの論文、1986年10月26-29日、Tuscon, Az, Department of Energy

## 【0007】

【発明の概要】したがって、本発明の目的は、隣接する平坦で平面状の高温燃料電池間で電流を導通させる新規な電流コレクタを提供することであり、これらの燃料電池は、スタック状に構成され、不純物を添加して安定化された酸化ジルコニウムの固体電解質を有し、1つの燃料電池の酸素電極は各ケース内で次の燃料電池の燃料電極に電気的に接続される必要があり、隣接する燃料電池の電極間に位置するギャップは、気密性を有し導電性のある仕切り板によって燃料（符号CH<sub>4</sub>）と酸素担持体（符号O<sub>2</sub>）との異なったガス状の媒体を保持する2つの空間に更に分割される必要がある。

【0008】この目的が達成されるのは、最初に述べた電流コレクタが少なくとも15重量%のCrおよび少なくとも4重量%のAlを含む鉄ベースまたはニッケルベースの合金によって作られた多数の弾力性のあるエレメントによって構成され、800ないし1000°Cの動作温度で完全に弹性化し、これには電気接点が設けられて高温の保護酸素を形成し、これらの電気接点は若干上にふくらんだキャロット（縁なし帽）状の滴（drop）または点の形で存在し、これらが中間層を介してまたは中間層を介さずに弾性エレメントの基本材料と強固に接着し、最大厚さが高々80ミクロンで直径が高々1.5mmのプラチナまたはパラジウムまたはプラチナ合金またはパラジウム合金によって作られる場合である。

## 【0009】

【実施例】本発明とこれに付随する効果の多くは、添付図と関連して以下の詳細な説明を参考することにより、よりよく理解することができる。図面を参照して同一の参考番号は幾つかの図面で同一部品または相当する部品を示し、図1は、2つの隣接する燃料電池、仕切り板およびこれらの間に波形のバンドの形態で位置する電流コレクタによって構成される燃料電池の構成の概略側面図と断面図を示す。1は不純物を添加して安定化されたZrO<sub>2</sub>のセラミック固体電解質であり、これは一端で多孔質の正の酸素電極（La/Mn-灰チタン石）を保持し、他端で多孔質の負の燃料電極3（Ni/ZrO<sub>2</sub>-サーメット）を保持する。4は気密性を有し導電性のある仕切り板であり、これによって酸素担持体（符号O<sub>2</sub>）と燃料（符号CH<sub>4</sub>）とのガス状の媒体の流れが分離され、2つの隣接する燃料電池（1；2；3）の間のギャップが2つの空間に基本的に分割される。仕切り板4は、一般的にガス状の媒体によって有害な変化を起さない金属材料によって構成される。5は一般的に燃料側の電流コレクタを表す。これはNiによって構成されることが望ましい。6は酸素側の電流コレクタであり、一般的にFe合金またはNi合金によって主として構成される。このケースでは、電流コレクタ5と6は波形のバンドとして具現化される。多孔質のプラチナの滴（貴金属の面）の形態をした接点の7が電流コレクタ6のコルゲート状態の頂点に位置

し、酸素電極2と接触する。8はスポット溶接であり、これによって電流コレクタ6を仕切り板4に対して電気的に導電可能にかつ機械的に確実にしっかりと接続する。

【0010】図2は、2つの隣接する燃料電池、仕切り板およびこれらの間に波形のバンドの形態で位置する電流コレクタによって構成される燃料電池の構成の概略側面図と断面図を示す。参考番号1、2、3、4は図1のこれらの参考番号は正しく対応する。燃料側の電流コレクタ5はここでは輪郭で示され、その結果、そのコルゲートされた構造がはっきりと表されている。これはその頂点でスポット溶接8によって仕切り板4に強固に結合される。酸素側の電流コレクタ6は側面図（断面図）として示され、接点7多孔質のプラチナの滴）をはっきりと目視することができる。電流コレクタ5と6のコルゲートされた前面は、したがって90°Cオフセットされている、すなわち、これらは相互に直角をなしている。このことは、O<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の流れの主要な方向、すなわちこれらが直交して流れる原理を示す。

【0011】図3は、電流コレクタと仕切り板の概略平面図を示す。4は畳正方形の仕切り板であり、その上に電流コレクタ（この場合は酸素側）がスポット溶接8によって取り付けられている。上記のコレクタは1つのコルゲートされた櫛状のエレメントによって構成され、各々は左側の場合9であり、右側の場合10である。櫛状のエレメントは相互に組み合わされている。コルゲートの頂点は細い線によって示され、コルゲートの谷は弱いハッチングによって示す。

【0012】図4は波形のバンドによって構成される電流コレクタの原理の斜視図を表す。基本的に、これは図3の平面図で示す電流コレクタである。参考番号9と10は図3の参考番号に対応する。この図からエレメント9と10がコルゲートの長さの1/2だけオフセットされていることが明確に分かる。このような方法によって、燃料電池の表面全体に渡って圧力点ができるだけ均一に分布することが保証され、したがって良好な電流の分布が得られる。

【0013】図5は、電流コレクタの接点の断面図(a)と側部断面図(b)を示す。11は酸素側の電流コレクタのベースを示す。断面図(a)が若干湾曲しているのはコルゲートの頂点を示す。接点7はペースト工程を使用して適用されたスケルトン状の構造を有する多孔質のプラチナ滴によって構成される。もし、プラチナ滴の側面が尖っていれば、ベース11とプラチナ滴7との間の化学エレメントの望ましくない相互拡散の断面積を小さくし、同時に拡散経路を長くすることが有利である。13はプラチナ滴の活性接触体のベースのおよその輪郭であり、12はこのプラチナ滴の外部輪郭（しみ出し）である。

【0014】図6は、電流コレクタの接点の概略平面図

を示す。上記の平面図は図5の側面図に正確に対応し、これには参考番号11、12、および13が付けてある。輪郭12と13の間の活性接触体の周囲にハロー(halo)が設けられている。これは、最も一般的には、低い(low)貴金属の小片と比較的高い酸素接点によって形成される。

【0015】図7に示すのは、接点上に多孔質の貴金属の表面層を有する電流コレクタの断面の金属顕微鏡による概略断面図である。15は酸素側の電流コレクタのベースの結晶である。上記の構成部品には鉄合金を使用することが望ましい。16は、塊にして焼結された材料によって構成される多孔質のプラチナ滴の殻を表す。上記の殻16は酸化物の集積物17によって部分的にコーティングされている。スケルトン16は十分な金属製のブリッジを形成する部分を有することが重要である。スケルトンのエレメントは、したがってニードル形状またはウェハー形状であり、球状でないことが望ましい。18は、電流コレクタのベースの表面上の酸化物層( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )である。電流の伝送と導通性の継続性を複雑にしないために酸化物層18はプラチナ滴7が位置する点で密着していない場合がある。

【0016】図8は、燃料電池、仕切り板および電流コレクタによって構成される燃料電池のスタック構造の原理を示す斜視図である。参考番号は他の図と対応している。電流コレクタ5と6の90度オフセットした構成とコルゲート状の構造が明白に分かる。また図1、2および4を参照のこと。 $\text{O}_2$ と $\text{CH}_4$ は直交して流れる原理にしたがっている。

#### 【0017】代表例1：

側部の長さが45mmの正方形で板状の平面エレメントからなるスタック状の燃料電池装置用に、外寸43.5mm×43.5mmの正方形の電流コレクタを製作した。電流コレクタは、シート材からプレスされ、波形のバンドに圧縮成形され、端面が交差して接続された2つの櫛状の、相互に組み合わされたエレメントによって構成された。使用したシートの厚さは0.05mmであった。個々の正弦曲線の波形部分は幅が2mm、ピッチが6mmであり、その結果、各々のケースの場合、隣接する波形部分の間にはそれぞれ1mmの遊びを生じた。波形の長さは3.6mm、波形の高さ(二重振幅)は1.3mmであった。

【0018】材料の選択は、ドイツ規格材料番号1.4767、指定のCr Al 20 5に対応し、また次の組成を有する鉄ベースの合金であった。

$\text{Cr} = 20$ 重量%

$\text{Al} = 5$ 重量%

$\text{Mn} = 0.4$ 重量%

$\text{Si} = 0.5$ 重量%

$\text{C} = 0.05$ 重量%

$\text{Fe}$ =残り

2つの櫛状のエレメントは、相互の中に対称的に押し込

まれ、端面の交差接続部で厚さが0.1mmの正方形の仕切り板(43.5mm×43.5mm)に多数のスポット溶接によって結合された。仕切り板は実際の電流コレクタと同じ材質のCr Al 20 5で作られた。全体は有機脱脂材(エチレン)により洗滌された。ペースト工程を使用して、酸素電極と対向する波形の頂部に直径が約1mm、厚さが約70μm滴状の貴金属の面を設けた。このケースでは貴金属としてプラチナが選ばれた。ブラシを使って、低粘度のペーストを波形頂部に滴状に塗布した。西ドイツ、フォルツハイム(Pforzheim)のDoduco社の調合は次の特性を有した。

プラチナ粉：指定；P60

粒子構造；樹脂状／球状

粒度：最小50%：6～15μm

残り：1.5μm

仕様上の表面：1.5m<sup>2</sup>/g

焼結添加物：ほう素／鉛ケイ酸塩ガラス

バインダ：有機樹脂溶液 AC9/J

このようにしてその波形頂部に貴金属ペーストを設け、仕切り板に強固に結合された電流コレクタは、約10<sup>-7</sup>気圧の残留圧力を有する真空炉内で熱処理された。第1段階では約5℃/分の割合で400℃まで加熱し、この温度で1/2時間保持した。この条件下において、貴金属ペーストの揮発性成分はすべて除去され、有機成分は分解された。次の段階では、全体を10℃/分の割合で950℃まで引上げ、この温度で2時間保持した。この工程において、貴金属粒およびフリット化したガラス・フィルタは多孔質の殻のような焼結体の塊りになり、この焼結体は鉄ベースの合金で作られたベースに強固に固定された。その後、このアッセンブリは8℃/分の割合で常温まで冷却された。

【0019】機械的テストの結果、プラチナ滴が多孔質の殻のような構造をしているにもかかわらず、波形の頂部の湾曲部分に対してバンドがかなりの量曲がるようにこれを内側に押しつけても、プラチナ滴がひび割れを示したり、ベース材から剥離したりしないことが可能であった。正弦曲線である最初の波形頂部の湾曲の自然な半径に迄曲げ戻した時に、結果としてプラチナ滴の剥離(強制剥離)が発生したが、両者はベース材に強固に付着したままの状態であった。電気的テストの結果によると、プラチナ滴の電気抵抗は約10<sup>3</sup>Ωであった。

【0020】最後に、構成部品全体は酸化雰囲気(空気)中で900℃の温度で2時間焼鈍された。この工程において、主に $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ からなる保護酸化物層が、鉄ベースの合金で作られたベースの上に形成された。電気接点(プラチナ滴)も同様に若干量の $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を有し、それは主にプラチナスケルトンの個々の小区分や同じく小孔の中に形成された。しかもプラチナ滴のしみ出た薄い箇所に一種の「ハロー」が生じ、そこでは前記の酸化物が濃縮され、一般的に導電性の悪

い、あるいは不導電性の輪が形成された。数百時間の動作期間（750～1050°C、酸化雰囲気中）の後、前記のハローの幅は若干広くなった。しかしプラチナ滴の導電性は影響を受けず不变であった。

【0021】代表例2：

電流コレクタおよび仕切り板からなるエレメントが、スタッツ状の燃料電池構成に製作された。仕切り板を含む酸素側の工程は例1と全く同じであった。酸素側の電流コレクタおよび仕切り板の材料についても同じであり、これはCr Al 20-5であった。

【0022】燃料側では、樹状に相互に組み合わされた2つの波形のバンドを有し、厚さが0.15mmニッケル・シートから例1と同じような方法でプレスした電流コレクタを使用した。正弦曲線の波形の寸法は酸素側の波形と同じであった（例1参照）。樹状のエレメントは、その波形部分が酸素側の波形部分に対して直角に位置するように、両方の端面において多数の接点で仕切り板に溶接された。仕切り板の両側を見ると、全体としての結果は、波形部分あるいは波形前面の直交ネットワークを作ったことであった。燃料側（還元雰囲気）の波形頂部には貴金属の面を設けなかった。

【0023】20個のかかる構成部品と対応する数の燃料電池とを組み立ててスタッツを形成し、電気接続およびガス状媒体の供給および除去用の配管を設けた。動作温度を何度も700°Cから950°Cまで引き上げ、装置をもう一度停止した。これはあらゆる状況で運転可能であることが分かった。約150mA/cm<sup>2</sup>の最大電力密度が達成された。

【0024】代表例3：

正方形で板状の平面エレメントからなるスタッツ状の燃料電池装置用に、外寸43.5mm×43.5mmの正方形の電流コレクタを製作した。例1にしたがって、電流コレクタは樹状に相互に組み合わされ、シートからプレスされた2つのエレメントによって構成された。正弦曲線の部分の寸法は例1の寸法に対応した。

【0025】材料の選択はドイツ規格材料番号2.4646の商品名「Haynes 214」であり、次の組成を有するニッケル・ベースの超合金であった。

Cr=16重量%

Al= 4.5重量%

Fe= 3 重量%

Ni= 残り

2つの樹状のエレメントは、例1と同じような方法で相互の中へ押し込まれ、側面の長さ45mm、端面の交差接続部の厚さが0.1mmの正方形の仕切り板にスポット溶接によって結合された。仕切り板は波形の電流コレクタと同じ材質である「Haynes 214」によって構成された。全体はエチレンにより脱脂され、その後に続く処理は例1と同様であった。プラチナ・ベースの低粘度ペーストは西ドイツ、フォルツハイムのDoduco社の製品であり、

次の特性を有した。

プラチナ粉：指定： B651

粒子構造： 樹脂状／ウェーハ形

粒度： 最小50%: 6～15μm

残り： 2μm

仕様上の表面： 2m<sup>2</sup>/g

バインダ： 有機樹脂溶液 AC9/J

電極側の波形頂部への低粘度ペーストの塗布は、射出注入器を使用して滴状で行なわれた。熱処理は真空内（残留圧力・約10<sup>-7</sup>パール）で、次のプログラムにより行なわれた。

【0026】- 每分5°Cの割合で室温から400°Cまで加熱

- 400°Cで1/2時間保持

- 每分10°Cの割合で400°Cから900°Cまで加熱

- 900°Cで10時間保持

- 每分8°Cの割合で室温まで冷却

例1と同様に、熱処理によってベースにきわめて強固に結合した接点として、多孔質のスケルトンのような焼結体が形成された。プラチナと鉄の場合と比較してプラチナとニッケルのより強い相互拡散作用およびより長い焼鈍時間によって、プラチナ滴とベースの遷移ゾーンは、例1の場合よりもベースのより深くに位置した。その他については、例1で説明したのと同様の機械的および電気的特性が達成された。

【0027】構成部品を酸化雰囲気中焼鈍した後、プラチナでコーティングされていないニッケル・ベースの超合金の表面に（主にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる）保護層が形成された。プラチナ滴の中心部の導電性は、数百時間経過後も影響を受けず不变であった。代表例4：

スタッツ状の燃料電池装置用に外寸45mm×45mmの正方形の電流コレクタを製作した。例1にしだかって、電流コレクタは樹状の波形エレメントによって構成された。波形の寸法は、代表例1の寸法に対応した。その他については、最初のステップは例1にしたがって始めることがあった。酸素側の電流コレクタおよび仕切り板の材料は、やはりCr Al 20-5であった。

【0028】接点に貴金属の面を塗布する前に、電流コレクタおよび仕切り板によって構成される構成部品をまず洗浄し、脱脂して2μm厚のニッケル層を電解的にコーティングした。ニッケル層はプラチナ/ニッケルおよびニッケル/鉄間の相互拡散作用を強化し、またプラチナ滴を特に強固にベースに結合する効果を有した。その他について、ニッケルは適切な固溶体によってプラチナおよび鉄と容易に合金化した。

【0029】例3の組成にしたがってDoduco社のペーストによって塗布されたプラチナは、貴金属面として機能した。この目的のため、下側に薄い（数μm）プラチナ層をコーティングした板にこのペーストの層をコーティングし、このペーストを何度も波形の電流コレクタに

押し付けて、再び剥離した。その結果、波形頂部に毎回ペーストの滴が残された。その後の処理は、真空炉内で例1にしたがって行なわれたが、ただし最高保持温度は920°C、保持時間は10時間であった。

【0030】900°Cの空気中で2時間焼鈍した後、構成部品はいつでも使用可能の状態になった。テストおよび4×20個の燃料電池によって構成されるバッテリーにおけるテストと動作の結果は、例1および2で説明したのと同様であった。代表例5：

例4による電流コレクタをスタック状の燃料電池装置用に製作した。電流コレクタおよび仕切り板はCr-Al-20-5の材料によって構成された。しかし、この構成部品では、厚さ2μmのニッケル層の代りに、電気化学的に塗布された金の層を使用した。金はプラチナとベースの金属が合金化するのを促進し、その結果、融点の局部的な低下によって、拡散と焼結が強化され、また付着状態が改善される。さらに、今回の温度範囲では、金は酸素または酸素担持体によって酸化しない。しかし、そのきわめて速い拡散速度によって、金は短時間にベース内に分布し、ベースを構成する金属の選択にもよるが、このことが、ある場合には不相容性、局部的な低溶解相の形成、局部的な電池の形成等の不利な副作用につながる可能性もある。そこで金を含む材料対の場合には注意が必要である。

【0031】その他についての処理は、例4と全く同じであった。結果についても、同じレベルの成果であった。代表例6：

例1および2による構成部品をスタック状の燃料電池装置用に製作した。酸素側の電流コレクタと仕切り板はCr-Al-20-5の材料によって構成され、燃料側の電流コレクタはニッケルによって構成された。酸素側の貴金属コーティングとしてパラジウムを選択した。滴状接点の殻状の多孔質構造を実現するため、再びペースト工程を採用した。Doduco社の調査は次の特性を有した。

#### パラジウム粉：指定：P D 6 0

粒子構造：樹脂状

粒度：最大 10 μm

基準粒：約 3 μm

仕様上の表面：1.0 m²/g

焼結添加物：ほう素/鉛-ケイ酸塩ガラス

バインダ：有機樹脂溶液 AC 9/J

酸素側の電流コレクタの波形頂部に貴金属のコーティングを塗布する手順は、例1記載と全く同一であった。パラジウム粉の樹脂状組織および広い内面のおかげで、孔が微細で（fine-pored）強力な枝を有する（strongly branched）パラジウム滴の殻の形成が促進された。ここでもまた、プラチナと比較してより低いパラジウムの融点が有利な効果を有し、これによって焼結工程が加速促進された。しかし、プラチナの代りにパラジウムを使用する際に考慮しなければならないのは、パラジウム

ウムがプラチナ程貴金属属性が高くない、すなわちその酸素親和力がより高いということである。パラジウムは、最高約800°Cまでの温度範囲でO<sub>2</sub>によって酸化される。パラジウム酸化物は電気的、金属的に導電性であるので、パラジウム滴の導電性は、一般的には殆ど損なわれないが、このことは、動作に際して蒸発による貴金属のロスを避けるため、前記の温度範囲を迅速に通過しなければならないことを意味している。

【0032】テストは成功裡に行なわれた。パラジウム滴には2.10<sup>-3</sup> Ωの抵抗が確認された。その他については、ほぼこれまでの例と同じ結果になっている。パラジウムがプラチナと比較して約1/4の安さなので、この貴金属は主として大規模な工業的用途に適している。本発明は、代表例に限定されるものではない。

【0033】隣接する平坦な平面状の高温燃料電池（1；2；3）の間で電流を導通させる電流コレクタであって、これらの燃料電池はスタック形式に構成され、不純物を添加して安定化された酸化ジルコニアをベースにした固体電解質1を有し、1つの燃料電池の酸素電極2は各ケース内で次の燃料電池の燃料電極3に電気的に接続され、電極2と3との間に位置するギャップは、気密性を有し導電性のある仕切り板4によって燃料と酸素担持体との異なったガス状の媒体を保持する2つの空間に更に分割される上記の電流コレクタは、多数のき弾性エレメントによって構成され、上記の弾性エレメントは、少なくとも15重量%のクロムおよび少なくとも4重量%のアルミニウムを含有する鉄ベースあるいはニッケル・ベースの合金によって形成され、800～1,000°Cの動作温度において完全に弾性を有し、電気接点7が設けられ、高温保護酸化物を形成し、上記の電気接点7は若干反ったキャロット状の滴または点として存在し、上記の滴または点は、中間層を有し、または有さないで弾性エレメントのベース材料に強固に付着し、最大厚さが高々80μm、直径が高々1.5mmのプラチナまたはパラジウムまたはプラチナ合金またはパラジウム合金によって形成される。

【0034】電流コレクタの好適な実施例の場合、厚さが最小1μmであるが高々25μmの金またはニッケルによって形成される中間層が、弾性エレメントのベース材料と接点7の間に設けられる。明らかに、上述の教示に照らして、本発明の多くの変形例と変更例が可能である。したがって上記の特許請求の範囲内で、ここで特に説明したのとは別の態様で本発明を実施することができることを理解すべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】2つの隣接する燃料電池、仕切り板およびこれらの間に波形のバンドの形態で位置する電流コレクタによって構成される燃料電池の構成の側断面図を示す。

【図2】2つの隣接する燃料電池、仕切り板およびこれらの間に波形のバンドの形態で位置する電流コレクタに

11

よって構成される燃料電池の構成の側断面図を示す。

【図3】電流コレクタと仕切り板の平面図を示す。

【図4】波形のバンドによって構成される電流コレクタの原理の斜視図を示す。

【図5】電流コレクタの接点の断面図(a)と側部断面図(b)を示す。

【図6】電流コレクタの接点の平面図を示す。

【図7】接点上に多孔質の貴金属の表面層を有する電流コレクタの断面の金属顕微鏡による断面図を示す。

【図8】燃料電池、仕切り板および電流コレクタによって構成される燃料電池のスタック構造の原理を示す斜視図を示す。

【符号の説明】

- 1 不純物を添加して安定化されたZrO<sub>2</sub>によって構成されるセラミック固体電解質
- 2 La/Mnの灰チタン石によって構成される多孔質(正)酸素電極
- 3 Ni/ZrO<sub>2</sub>サーメットによって構成される多孔質(負)燃料電極
- 4 気密性を有し導電性のある仕切り板
- 5 電流コレクタ一般、燃料側(Ni)

12

6 電流コレクタ一般、酸素側(Fe合金またはNi合金)

7 接点(多孔質のPtドロップ)

8 スポット溶接

9 電流コレクタとしてのコルゲートされた櫛状のエレメント、左側

10 電流コレクタとしてのコルゲートされた櫛状のエレメント、右側

11 電流コレクタのベース、酸素側(Fe合金)

12 Pt滴の一番外側の輪郭(しみ出し)

13 Pt滴の活性接触体のベースの輪郭

14 活性接触体のベースの周囲のハロー

15 電流コレクタのベースの結晶、酸素側(Fe合金)

16 多孔質のPtドロップの殻

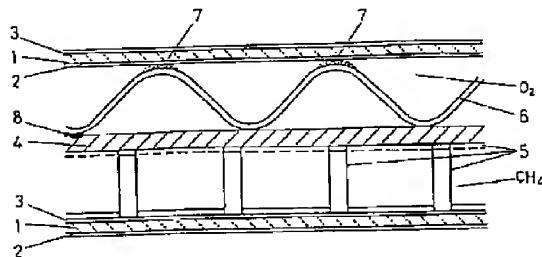
17 Pt滴のスケルトン上の酸化物の集積物

18 電流コレクタのベースの表面上の酸化物層(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

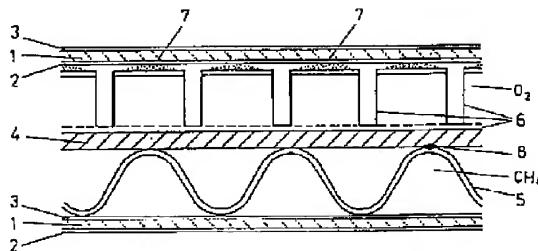
CH<sub>4</sub> ガス状の燃料の符号

20 O<sub>2</sub> ガス状の酸素担持体(空気)の符号

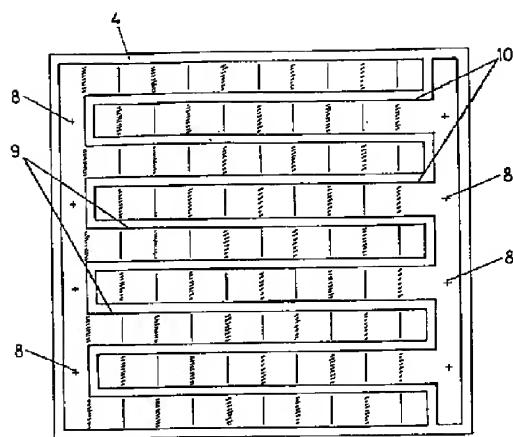
【図1】



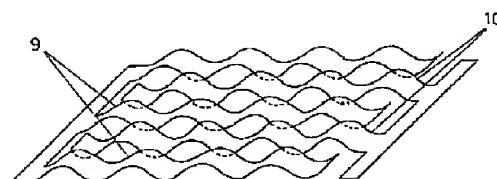
【図2】



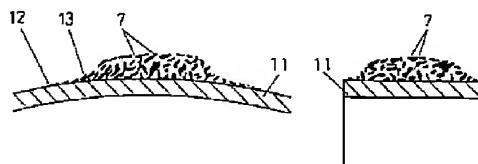
【図3】



【図4】



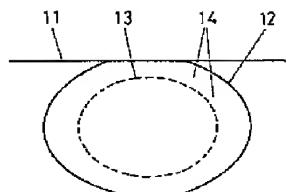
【図5】



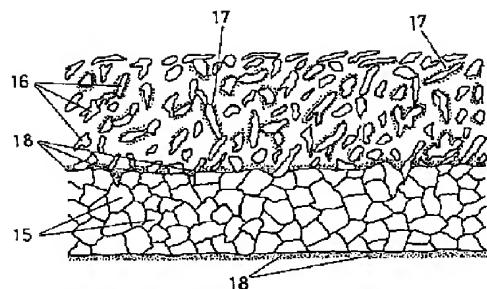
(a)

(b)

【図6】



【図7】



【図8】

